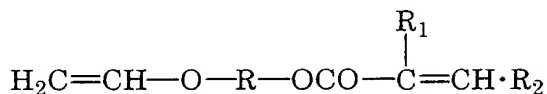


Federal Republic of Germany
German Patent Office
Patent Specification No.1034363 (1958)

Patented for: Röhm & Haas G.m.b.H., Darmstadt

Procedure for the production of macromolecular compound

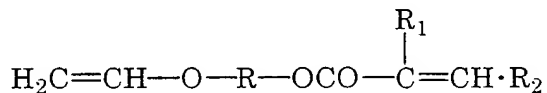
In anionic polymerization of compound shown in the general
formal



wherein R represents bivalent aliphatic residue having at least 2 c-atoms, if necessary heteroatom containing, R₁ represents hydrogen or an alkyl residue, R₂ represents hydrogen, an alkyl or an aryl residue, the vinyl ether group does not take part in the reaction, so that polymers which contain still free vinyl ether group generate.

PATENT CLAIM

Procedure for the production of macromolecular compound, thus characterized that through anionic polymerization of monomer of the general formula



wherein R represents bivalent aliphatic residue having at least 2 c-atoms, if necessary heteroatom containing, R₁ represents hydrogen or an alkyl residue, R₂ represents hydrogen, an alkyl or aryl residue, the unchanged vinyl ether group contained the monomer before polymerization is received and is subjected to a polycondensation or a polyaddition.

BEST AVAILABLE COPY



PATENTSCHRIFT 1 034 363

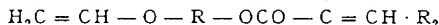
KL. 39 c 25/01

INTERNAT. KL. C 08 f

ANMELDETAG: 2. MAI 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 17. JULI 1958AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 24. DEZEMBER 1958STIMMT ÜBEREIN MIT AUSLEGESCHRIFT
1 034 363 (R 22271 (V b / 39 c))

1

Bei der anionischen Polymerisation von Verbindungen
der allgemeinen Formel

5

in der R einen mindestens 2 C-Atome aufweisenden zweiwertigen, gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden aliphatischen Rest, R_1 Wasserstoff oder einen Alkylrest, R_2 Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet, 10 beteiligt sich die Vinyläthergruppe nicht an der Reaktion, so daß Polymerisate entstehen, die noch freie Vinyläthergruppen enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß man die bei der anionischen Polymerisation der genannten monomeren Verbindungen erhaltenen, noch reaktionsfähige Vinyläthergruppen enthaltenden löslichen Vorpolymerisate in 15 technisch besonders wertvolle Produkte überführen kann, wenn man sie einer Polykondensation oder Polyaddition unterwirft. Ein einfacher Vertreter eines im Sinne vorliegender Anmeldung noch reaktionsfähigen Polymerisats ist das anionisch polymerisierte β -Vinyl-oxy-äthylmethacrylat.

Zur Durchführung der Polykondensation oder Polyaddition sind praktisch alle Verbindungen geeignet, die auch mit monomeren Vinyläthern reagieren. Mit besonderem Vorteil werden Verbindungen, die Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen oder Thiolgruppen enthalten, verwendet, wobei sich auch mehrere der genannten Gruppen gleichzeitig in einem Molekül befinden können, wie es bei Polyestern der Fall ist, die noch freie Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen aufweisen.

Besonders erwähnt sei auch die Möglichkeit der Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die freie Vinyläthergruppe. Man erhält auf diese Weise SH-Gruppen enthaltende Polymerisate, die nicht auf dem Wege der ionischen oder radikalischen Polymerisation der Monomeren erhalten werden können und z. B. als Ionenaustauscher oder als polymere Polymerisationsregler von Bedeutung sind.

Bei Verwendung bi- oder polyfunktioneller Reaktionspartner können vernetzte Endprodukte entstehen, die sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit und Wasserunlöslichkeit auszeichnen.

Die im Sinne vorliegender Erfindung hergestellten Produkte stellen wertvolle Kunststoffe dar. Besonders hervorgehoben sei ihre hervorragende Eignung zur Herstellung von Lackfilmen, die eine große Härte und Lösungsmittelfestigkeit aufweisen. Weiter sei hingewiesen auf die Verwendung als Textilhilfsmittel.

Beispiel

In einer gegen Luftfeuchtigkeit abgeschlossenen Apparatur, die mit Rührer, Thermometer, Zulauf- und Absaug-

Verfahren zur Herstellung
von makromolekularen Verbindungen

Patentiert für:

Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt

Herbert Schreiber, Darmstadt,
ist als Erfinder genannt worden

2

rohr für Ammoniak ausgestattet ist, werden 150 ccm über Ätzalkali getrocknetes Ammoniak kondensiert. In dem flüssigen Ammoniak löst man 0,5 g metallisches Kalium. Zu der tiefblauen Lösung läßt man 40 g β -Vinyl-oxy-äthylmethacrylat ($Kp_{19} = 85^\circ C$, $n_D^{20} = 1,4480$) fließen. Durch Kühlung hält man die Temperatur auf $-35^\circ C$. Die blaue Lösung wird sofort entfärbt, und es fällt farbloses oder schwachgelbliches Polymerisat aus. Für den Zulauf und die Polymerisation sind etwa 10 Minuten erforderlich. Anschließend wird der Katalysator durch Zugabe von 5 ccm Wasser inaktiviert und das Ammoniak abgedampft. Das Polymerisat wird in 100 ccm Aceton gelöst, durch Verdünnen mit Wasser gefällt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Die Trocknung kann auch bei erhöhter Temperatur von z. B. $70^\circ C$ erfolgen, ohne daß Vernetzung eintritt.

Ausbeute: 35 g $\cdot \eta_{sp/c} = 0,011$ (in Chloroform).

Das Polymerisat ist in Aceton, Benzol, Chloroform oder Essigester klar löslich.

1 Teil eines Kondensationsharzes aus Adipinsäure und Äthylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 1100, das endständige Hydroxylgruppen aufweist, wird mit 2 Teilen des oben beschriebenen, durch anionische Polymerisation hergestellten Vorpolymerisats in Essigester gelöst und mit 0,006 Teilen Schwefelsäure (gelöst in Aceton) als Katalysator versetzt. Die Mischung wird sofort zu Filmen vergossen. Diese sind nach 10 Minuten staubtrocken und nach 30 Minuten nagelhart. Nach 45 Stunden sind sie in Essigester nur noch ganz schwach quellbar.

50

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von makromolekularen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die durch anionische Polymerisation monomerer Ver-

bindungen der allgemeinen Formel

R_1



in der R einen mindestens 2 C-Atome aufweisenden

5

zweiwertigen, gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden aliphatischen Rest, R_1 Wasserstoff oder einen Alkylrest, R_2 Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet, erhaltenen, die Vinyläthergruppe unverändert enthaltenden Vorpolymerisate einer Polykondensation oder Polyaddition unterworfen werden.

CONTAINING

backerje